

博士論文

Synthesis and Reactivity of Molybdenum-Pincer

Complexes toward Catalytic Nitrogen Fixation

(ピンサー配位子を有するモリブデン錯体の合成と
触媒的窒素固定に対する反応性)

永澤 彩

Synthesis and Reactivity of Molybdenum-Pincer Complexes toward Catalytic Nitrogen Fixation

(ピンサー配位子を有するモリブデン錯体の合成と触媒的窒素固定に対する反応性)

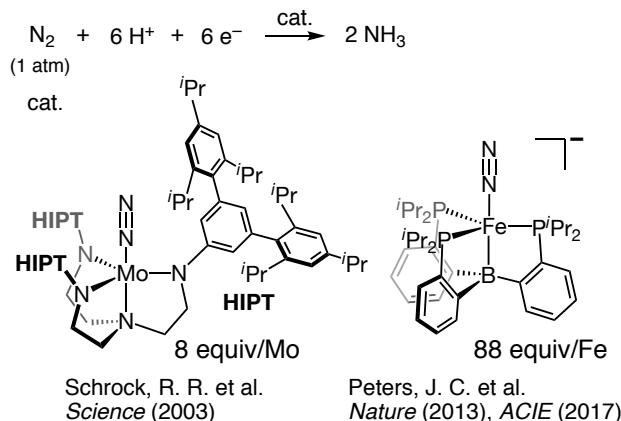
西林研究室 37-167146 永澤彩

1. 緒言

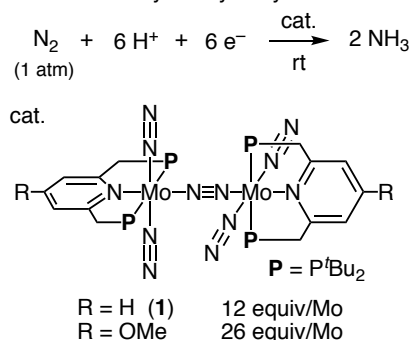
工業的窒素固定法であるハーバー・ボッシュ法は、高温・高圧条件を必要とするエネルギー多消費型プロセスである。したがって、エネルギー消費を抑えるために常温・常圧という穏和な条件下で触媒的にアンモニアを合成するプロセスの開発が必要である。一方で、自然界ではニトロゲナーゼと呼ばれる酵素が常温・常圧という穏和な条件下で窒素ガスからアンモニアを合成しており、その活性中心の構造を模倣した遷移金属錯体を用いた穏和な条件下での人工的なアンモニア合成が研究されてきた。

しかし、現在までに穏和な条件下で遷移金属錯体を用いて触媒的に窒素分子からアンモニアを合成した例は数例に限られている。¹ 2003年に Schrock らは、トリアミドアミン配位子を持つモリブデン窒素錯体を用いることで、常温・常圧での触媒的な窒素ガスからのアンモニア合成に初めて成功した (Scheme 1)。² また、Peters らはトリホスフィンボラン配位子を持つ鉄錯体を用いることで、穏和な条件下で触媒的に窒素分子をアンモニアへと変換することに成功した (Scheme 1)。³ 我々の研究室でも、三座の PNP 型ピンサー配位子をもつ二核モリブデン窒素錯体 **1** を用いて、常温・常圧下で触媒的に窒素分子をアンモニアへと変換することに成功している (Scheme 2)。⁴ さらに、この錯体の PNP 配位子のピリジン環の 4 位に電子供与性基を導入することで、アンモニア合成における触媒活性が向上することを見出している。⁵ 本反応の反応機

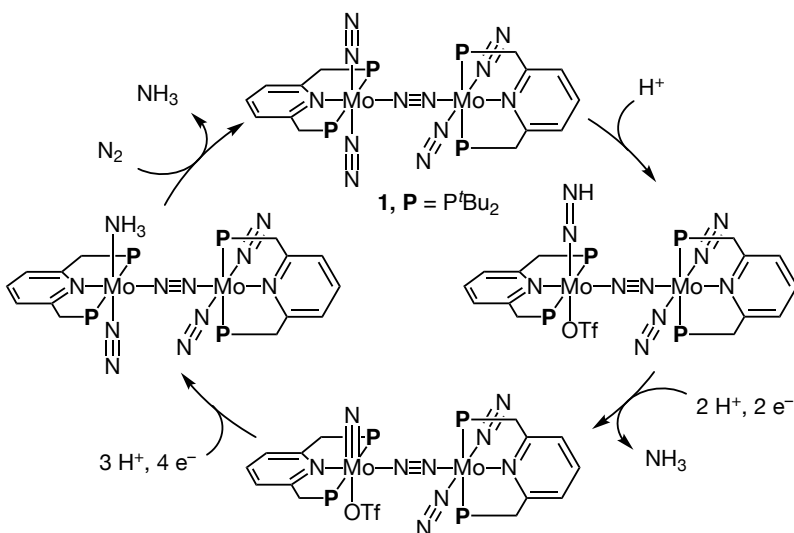
Scheme 1. Previous works: catalytic formation of ammonia under mild reaction conditions



Scheme 2. Previous works: formation of ammonia catalyzed by molybdenum-PNP complexes



Scheme 3. Previous work: proposed catalytic cycle for formation of ammonia catalyzed by molybdenum-PNP complex



構は DFT 計算により、錯体が二核構造を保持することにより効率的な電子授受が可能になった結果、末端窒素配位子へのプロトン化が進行していることが明らかになった (Scheme 3)。^{4b}

本研究では、温和な条件下における高活性なアンモニア合成反応の開発を目指し、種々のモリブデン錯体の開発に取り組んだ。

2. PCP 配位子を有する二核モリブデン窒素錯体を用いた触媒的窒素固定反応

PNP 配位子を有するモリブデン窒素錯体 **1** を用いたアンモニア合成反応では、反応後に錯体の PNP 配位子の金属中心からの解離が観測されており、これが触媒の失活の原因のひとつとして考えられる。そこで、二核モリブデン錯体のピンサー配位子の電子供与能を高くし、かつピンサー配位子の金属中心から

の解離を防ぐことでアンモニア合成に対する触媒活性を向上させることができると考え、N-ヘテロ環状カルベン (NHC) に注目した。本研究では、NHC 部位を中心に持ち、NHC 部位とホスフィンとをメチレン鎖で繋いだ PCP[1]配位子、およびエチレン鎖で繋いだ PCP[2]配位子を新規に設計・合成した (Figure 1)。これらの PCP 配位子を持つモリブデン錯体を用いることで、さらなる触媒活性の向上を目指した。

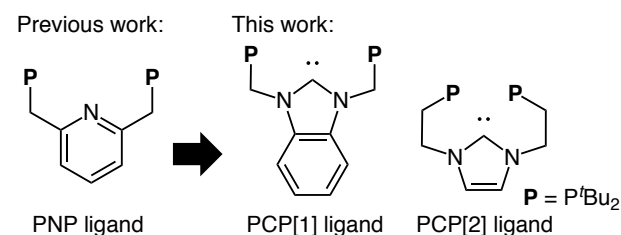
PCP[1]配位子および PCP[2]配位子を持つモリブドントリクロロ錯体を、常圧の窒素雰囲気下 THF 中室温でナトリウムアマルガムにより還元することで、対応する二核モリブデン窒素錯体 **2** および **3** がそれぞれ収率 37%、53%で得られた (Scheme 4)。これらの固体状態での構造は X 線構造解析により確

認した。一方、溶液状態での構造を確認するために ¹⁵N₂ ラベルした錯体 **2** および **3** の ¹⁵N NMR を測定したところ、錯体 **2** は溶液中でも二核構造を保持していたのに対し、錯体 **3** は溶液中で単核窒素錯体へと解離することが明らかとなった。

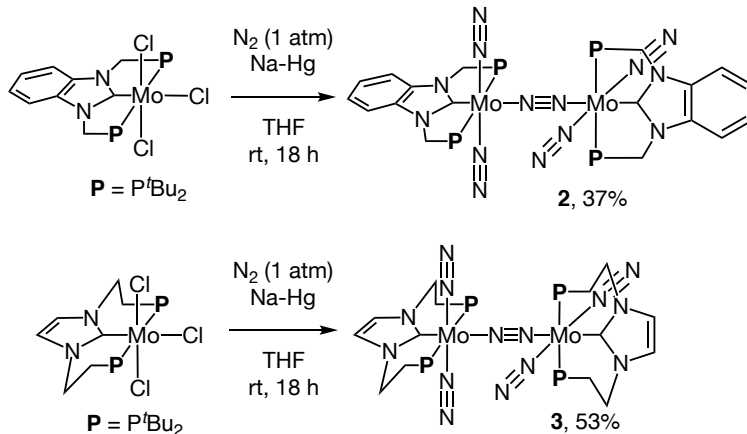
錯体 **2** 及び **3** の固体状態での赤外吸収スペクトルを測定したところ、それぞれ 1978 cm⁻¹、1911 cm⁻¹ に末端窒素配位子由来の吸収が観測された。錯体 **3** は当初の予想通り PNP 錯体 **1** (1936 cm⁻¹) よりも低波数側に観測され、PCP[2]配位子が PNP 配位子よりも強い電子供与能を持つことを示唆している。一方で、錯体 **2** は当初の予想と反して PNP 錯体 **1** よりも高波数側に吸収が観測された。これは、モリブデン中心から PCP[1]配位子への π 逆供与が強いためであると考えている。

次に、得られた錯体 **2**、錯体 **3** を用いた触媒的アンモニア合成反応を検討した (Scheme 5)。まず、

Figure 1. Design of PCP ligands

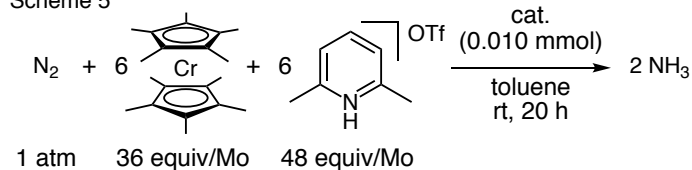


Scheme 4. Synthesis of molybdenum–dinitrogen complexes bearing PCP ligands



触媒量の錯体 **2** 存在下、還元剤としてモリブデン原子あたり 36 当量の Cp^*_2Cr ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)、プロトン源として触媒あたり 48 当量の $[\text{LutH}]\text{OTf}$ ($\text{Lut} = 2,6\text{-lutidine}$, $\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$) を用いて、常圧の窒素雰囲気下トルエン中室温で 20 時間反応させた。生成したアンモニアはモリブデン原子あたり 8.8 当量と、錯体 **1** (6.1 当量) よりも高い触媒活性を示した。一方で、錯体 **3** を触媒として用いた場合には、モリブデン原子あたり 1.6 当量のアンモニア生成にとどまり、触媒的に反応が進行したと判断

Scheme 5

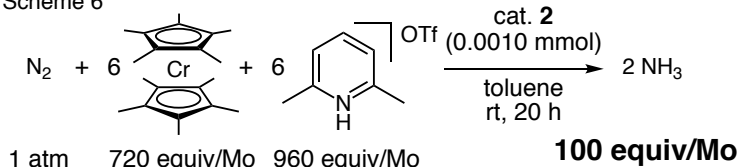


cat. **2** 8.8 equiv/Mo

3 1.6 equiv/Mo

cf) cat. **1** 6.1 equiv/Mo^[3]

Scheme 6



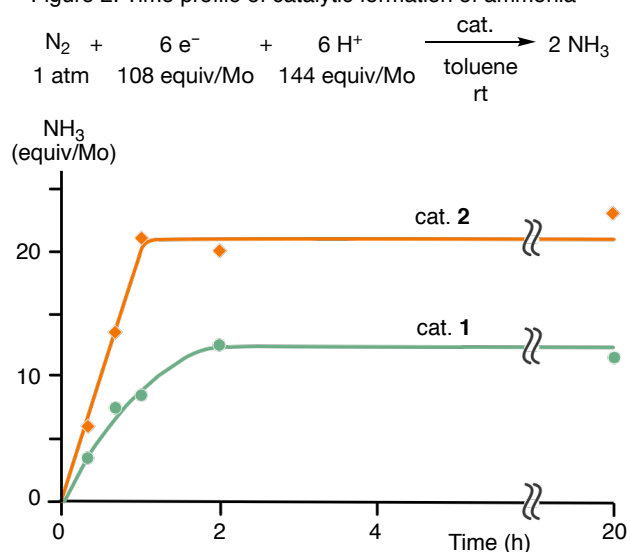
cf) cat. **1** 12 equiv/Mo^[3]

できる 2 当量のアンモニア生成を超えることはできなかった。高い触媒活性を示した窒素錯体 **2** を用いて最適条件を検討したところ、最高でモリブデン原子あたり 100 当量のアンモニアが生成した (Scheme 6)。PNP 錯体 **1** を用いた場合に生成するアンモニアは最高でモリブデン原子あたり 12 当量であり、PCP[1]錯体 **2** を用いることで PNP 錯体 **1** と比較して触媒活性を 1 桁向上させることに成功した。

次に、PNP 錯体 **1** と PCP[1]錯体 **2** の反応速度を比較した。触媒量の錯体存在下、常圧の窒素ガスおよびモリブデン原子あたり 108 当量の還元剤、144 当量のプロトン源とをトルエン中室温で反応させた。PCP[1]錯体 **2** を用いた場合には、反応開始から 1 時間ではほぼ試薬が消費され、21 当量のアンモニアが生成した。PNP 錯体 **1** を用いた場合には反応開始から 1 時間で 8.5 当量のアンモニアが生成しており、PCP[1]錯体 **2** を用いることで PNP 錯体 **1** の約 2.5 倍の反応速度を達成した (Figure 2)。さらに、本反応終了後に還元剤およびプロトン源を追加して反応させたところ、PCP[1]錯体 **2** を用いた場合にはアンモニア生成量が増加したのに対し、PNP 錯体 **1** を用いた場合には全くアンモニアが増加しなかった。この結果は、PCP[1]錯体 **2** の触媒としての寿命も錯体 **1** と比べて大幅に向上させることに成功したことを示している。

PCP[1]錯体 **2** が高い活性を示した理由のひとつは、PCP[1]配位子が強い電子供与と π 逆供与によってモリブデン中心と強く結合し、配位子の解離が抑制されたためであると考えている。一方で、PCP[2]錯体 **3** が触媒活性を示さなかった理由は、錯体 **3** が溶液中で単核錯体へと解離するために分子内での電子授受が起こらず、末端窒素配位子へのプロトン化が進行しにくくなったためであると考えている。

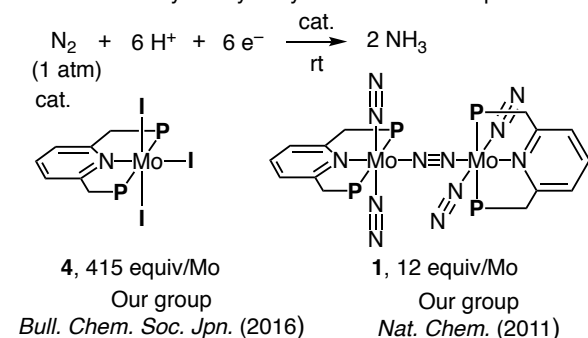
Figure 2. Time profile of catalytic formation of ammonia



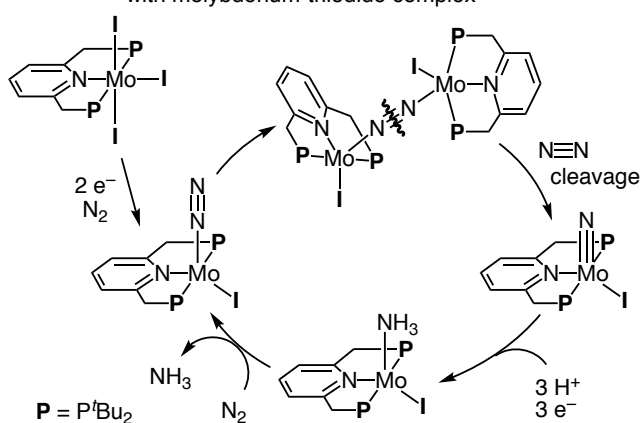
3. PCP 配位子を有するモリブドントリハライド錯体を用いた触媒的窒素固定反応

我々の研究室では最近、PNP 配位子を有するモリブドントリヨード錯体 **4** が同じ PNP 配位子を持つ二核モリブデン窒素錯体 **1** の 35 倍の触媒活性を示すことを見出している (Scheme 7)。⁶ この反応系では、モリブドントリヨード錯体 **4** を 2 電子還元することで窒素架橋二核モリブデン錯体が生成し、その架橋窒素配位子の窒素-窒素結合切断反応が触媒サイクルの鍵段階であると考えている (Scheme 8)。以上の背景から、PCP 配位子を持つモリブドントリハライド錯体を用いることでより高い触媒活性を達成できると考えた。

Scheme 7. Previous works: formation of ammonia catalyzed by molybdenum-PNP complexes

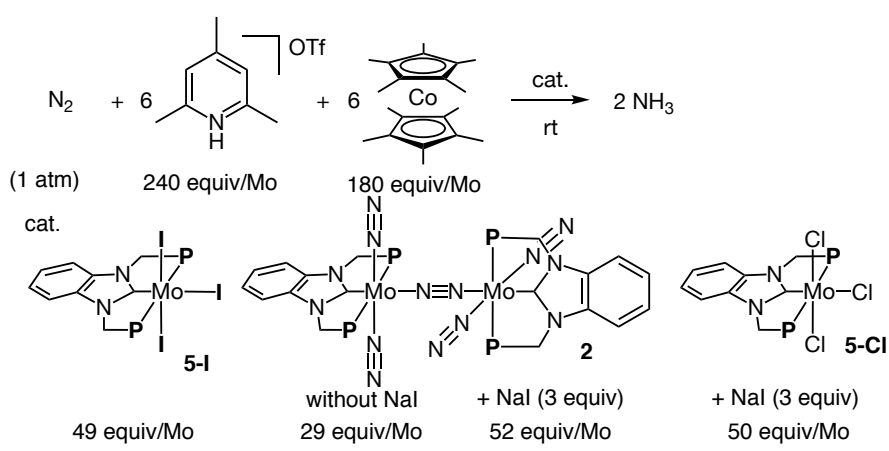


Scheme 8. Previous works: proposed catalytic cycle with molybdenum-triiodide complex



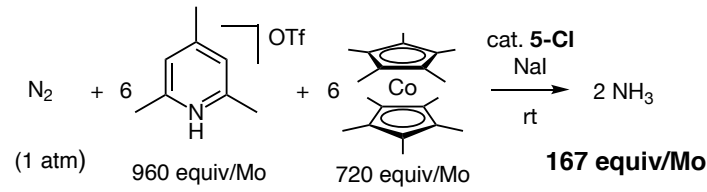
まず、PCP[1]配位子を持つモリブデン錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応を検討した (Scheme 9)。触媒量の PCP[1]配位子を有するモリブドントリヨード錯体 **5-I** およびモリブデン窒素錯体 **2** 存在下、還元剤としてモリブデン原子あたり 180 当量の

Scheme 9. Catalytic formation of ammonia with molybdenum-trihalide complexes bearing PCP[1] ligands



240 当量の[Cp*₂Co]₂OTf (Cp* = 2,4,6-collidine) を用いて、常圧の窒素雰囲気下トルエン中室温で 20 時間反応させたところ、それぞれ 49 当量、29 当量のアンモニアが生成した。先行研究と同様に、モリブデン窒素錯体 **2** よりもモリブドントリヨード錯体 **5-I** の方が高い

Scheme 10. Catalytic formation of ammonia with molybdenum-trihalide complex bearing PCP ligand

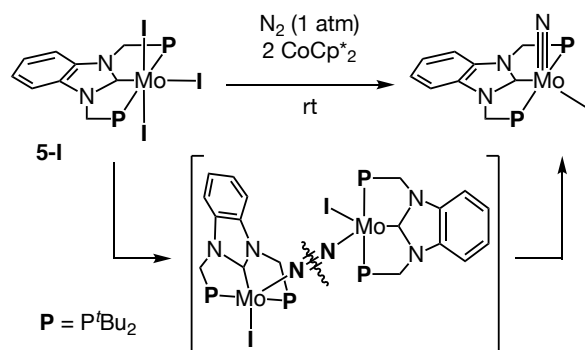


触媒活性を示した。次に、モリブデン窒素錯体 **2** および添加剤としてモリブデン原子あたり 3 当量のヨウ化ナトリウム存在下同様の反応を行ったところ、52 当量と錯体 **5-I** と同等のアンモニアが生成した。この結果は、ヨウ化物イオンが系中でモリブデン中心と配位してモリブドントリヨード錯体 **5-I** を用いた場合と同様の反応中間体が生成していることを示唆している。さらに、PCP[1]配位子を有す

るモリブドントリクロロ錯体 **5-Cl** に 3 当量のヨウ化ナトリウムを添加した条件においても 50 当量と、トリヨード錯体 **5-I** と同程度の活性を示した。ヨウ化ナトリウム存在下モリブドントリクロロ錯体 **5-Cl** のクロロ配位子がヨード配位子へと配位子交換することを別途確認しており、系中で生成したモリブデンヨード錯体が活性種となっていることが示唆される。さらに条件検討を行ったところ、錯体 **5-Cl** および 3 当量のヨウ化ナトリウム存在下、モリブデン原子あたり 167 当量のアンモニアが生成した (Scheme 10)。これは、対応する PCP[1]配位子をもつモリブデン窒素錯体 **2** の約 1.7 倍の活性である。

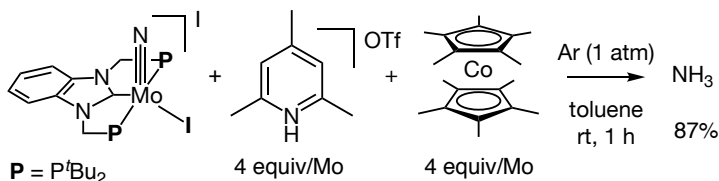
反応機構を検証するために、PCP[1]配位子をもつモリブドントリヨード錯体 **5-I** の量論的な還元を行った (Scheme 11)。常圧の窒素雰囲気下錯体 **5-I** を 2 電子還元したところ、対応するニトリド錯体が観測された。この結果は、PNP 錯体 **4** と同様に 2 電子還元によって生成した窒素架橋錯体の窒素-窒素三重結合の切断反応を経由していることを示唆している。類似のニトリド配位子がアンモニアへと変換されることを別途確認しており (Scheme 12)、

Scheme 11. Stoichiometric reduction of molybdenum-triiodide complex bearing PCP ligand



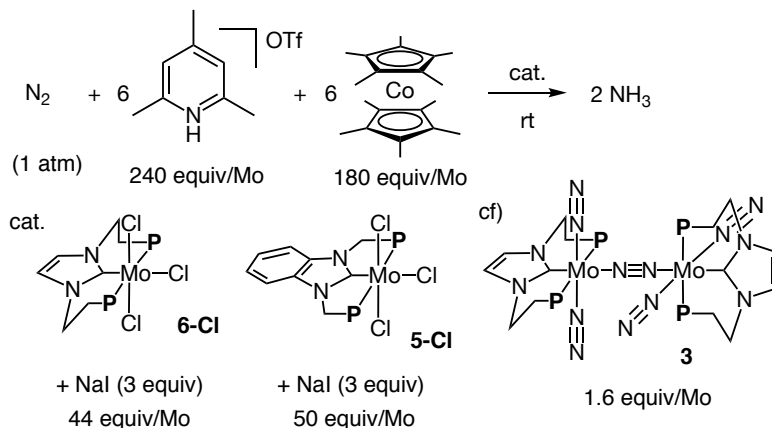
本反応も Scheme 8 と同様の窒素-窒素三重結合の切断反応を鍵段階とした反応機構を経由して進行していると考えている。

Scheme 12. Stoichiometric transformation of nitride ligand



次に、PCP[2]配位子を有するモリブドントリクロロ錯体 **6-Cl** を用いた触媒的アンモニア合成を検討した (Scheme 13)。触媒量の PCP[2]配位子を有するモリブドントリクロロ錯体 **6-Cl** および 3 当量のヨウ化ナトリウム存在下、還元剤としてモリブデン原子あたり 180 当量の Cp^*_2Co 、プロトン源として 240 当量の $[CoH]OTf$ を用いて、常圧の窒素雰囲気下トルエン中室温で 20 時間反応させたところ、44 当量のアンモニアが生成した。この結果は、PCP[1]配位子を有する錯体 **5-Cl** を用いた場合と比較して低くとどまっているものの、対応する PCP[2]配位子を有するモリブデン窒素錯体 **3** が触媒活性を示さないこととは対照的な結果である。

Scheme 13. Catalytic formation of ammonia with molybdenum-trihalide complexes bearing PCP[2] ligands



4. フェニレン鎖で連結された PNP 配位子を有するモリブデン錯体の合成

PNP 配位子を有するモリブドントリヨード錯体を用いた触媒的アンモニア合成反応では、鍵中間体として窒素架橋二核モリブデン錯体を経由すると想定している (Scheme 8)。⁶ この中間体の生成および窒

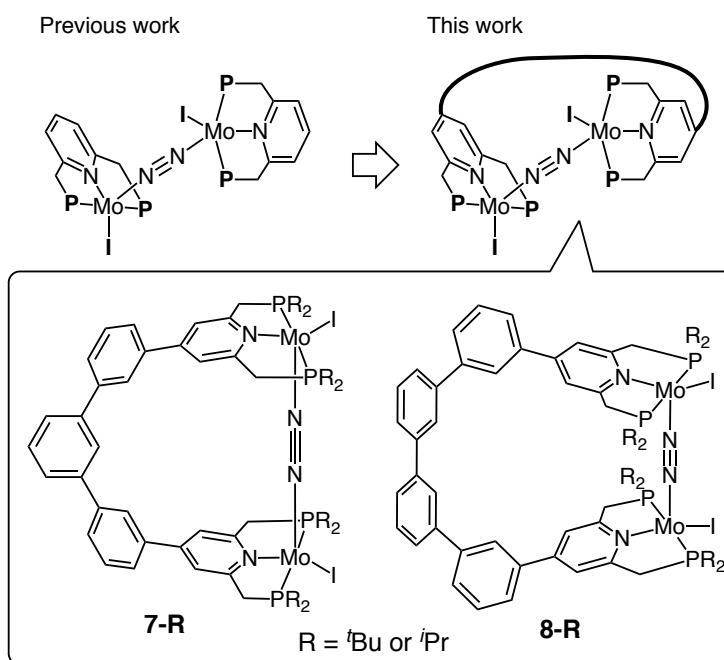
素-窒素三重結合の切断反応を促進させるために、2つのPNP配位子のピリジン環の4位どうしを連結することが効果的であると考えた (Figure 3)。そこで、本研究では *m*-ターフェニレンおよび *m*-テトラフェニレン鎖で2つのPNP配位子を連結した配位子およびこの配位子を有するモリブデン錯体 **7-R**、**8-R** を新規に設計した (Figure 3)。

錯体 **7-R**、**8-R** の安定性および窒素-窒素三重結合切断反応について九州大学の吉澤先生および大同大学の田中先生に DFT 計算を行って頂いた。最初に、錯体 **7-R**、**8-R** が窒素架橋構造を形成するかどうか

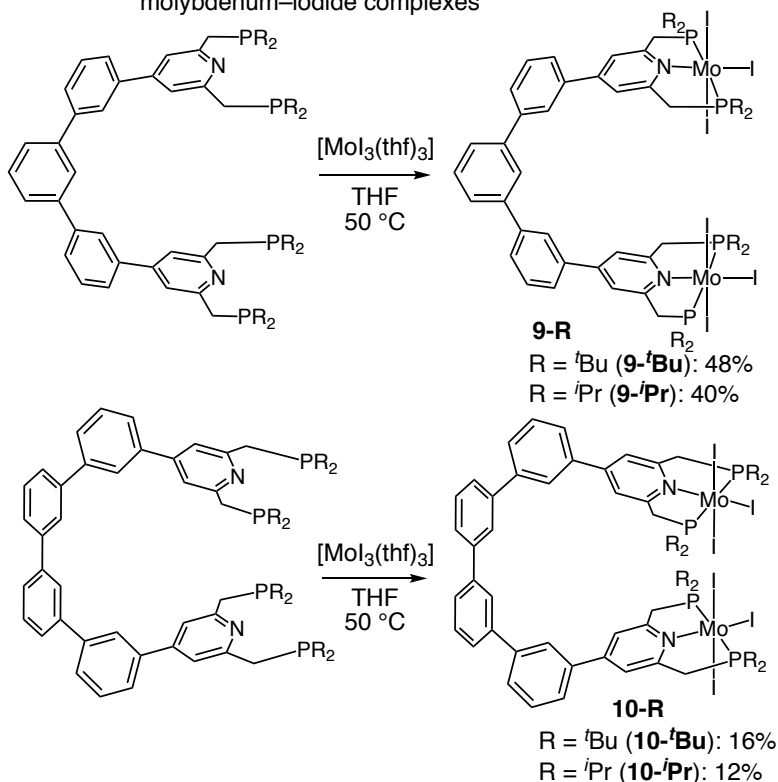
を計算して頂いたところ、錯体 **7-^tBu** は架橋構造を形成できなかった一方で、**7-ⁱPr**、**8-^tBu**、**8-ⁱPr** は架橋構造を形成できることが明らかとなった。次に、**7-ⁱPr**、**8-^tBu**、**8-ⁱPr** の窒素-窒素三重結合の切断反応の活性化エネルギーは、PNP配位子どうしを連結していない元の錯体よりもわずかながらも小さいことが明らかとなった。これらの結果を踏まえて、錯体 **7-ⁱPr**、**8-^tBu**、**8-ⁱPr** および比較のために **7-^tBu** の合成を検討した。

新規に合成した *m*-ターフェニレン鎖および *m*-テトラフェニレン鎖で連結したPNP配位子とモリブデントリヨード錯体 $[\text{MoI}_3(\text{thf})_3]$ を THF 中室温で反応させることで、対応する配位子を持つ二核モリブデンヨード錯体 **9-R**、**10-R** の合成に成功した (Scheme 14)。次に、これらの錯体を用いて触媒的アンモニア合成を検討した (Scheme 15)。触媒量の **9-^tBu** および **10-^tBu** 存在下、還元剤としてモリブデン原子あたり 180 当量の Cp^*Co 、プロトン源として 240 当量の $[\text{Co}(\text{H})\text{OTf}]$ を用いて、常圧の窒素雰囲気下トルエン中室温で 20 時間反応させたところ、それぞれ 47 当量、21 当量のアンモニアが生成した。 **9-^tBu** を用いた場合には、対応するフェニレン鎖を持たない

Figure 3. Design of dimolybdenum complexes bearing phenylene-linked PNP ligands



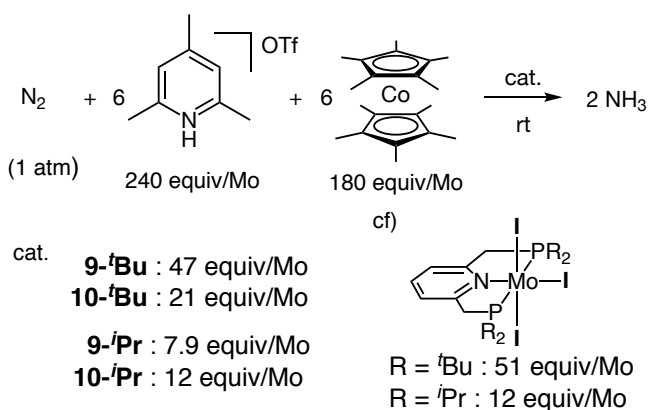
Scheme 14. Synthesis of phenylene-linked dinuclear molybdenum-iodide complexes



触媒的アンモニア合成を検討した (Scheme 15)。触媒量の **9-^tBu** および **10-^tBu** 存在下、還元剤としてモリブデン原子あたり 180 当量の Cp^*Co 、プロトン源として 240 当量の $[\text{Co}(\text{H})\text{OTf}]$ を用いて、常圧の窒素雰囲気下トルエン中室温で 20 時間反応させたところ、それぞれ 47 当量、21 当量のアンモニアが生成した。 **9-^tBu** を用いた場合には、対応するフェニレン鎖を持たない

単核のモリブドントリヨード錯体と同等の触媒活性を示した。次に、触媒量の **9-ⁱPr** および **10-ⁱPr** 存在下同様の実験を行ったところ、それぞれ 7.9 当量、12 当量のアンモニアが生成した。対応する単核の錯体を用いた場合には 12 当量のアンモニアが生成することを確認しており、フェニレン鎖で連結した錯体も同等の触媒活性を示した。

Scheme 15. Catalytic formation of ammonia with phenylene-linked molybdenum–iodide complexes



5. まとめ

本研究では、過去のモリブデン窒素錯体を用いた窒素固定反応の反応系からの考察を踏まえて戦略的に PCP 配位子を設計し、アンモニア合成反応における大幅な触媒活性の向上に成功した。さらに、PNP 配位子をフェニレン鎖で連結した錯体の合成にも成功し、対応する単核の錯体とアンモニア合成反応において同等の触媒活性を示した。これらの結果は、常温・常圧での窒素固定反応の実用化に向けた大きな前進であり、今後の窒素固定反応の開発の指針となる重要な成果である。

[参考文献]

1. For a review, see; *Nitrogen Fixation*; Nishibayashi, Y. Ed. *Top. Organomet. Chem.* Springer Nature, 2017.
2. Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Science* **2003**, *301*, 76.
3. (a) Anderson, J. S.; Rittle, J.; Peters, J. C. *Nature* **2013**, *501*, 84; (b) Buscagan, T. M.; Oyala, P. H.; Peters, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6921.
4. (a) Arashiba, K.; Miyake, Y.; Nishibayashi, Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120. (b) Tanaka, H.; Arashiba, K.; Kuriyama, S.; Sasada, A.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3737.
5. Kuriyama, S.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Tanaka, H.; Kamaru, N.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719.
6. Arashiba, K.; Eizawa, A.; Tanaka, H.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1111.

[発表論文]

- (1) [Eizawa, A.](#); Arashiba, K.; Tanaka, H.; Kuriyama, S.; Matsuo, Y.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14874.
- (2) [Eizawa, A.](#); Arashiba, K.; Tanaka, H.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. to be submitted.
- (3) [Eizawa, A.](#); Arashiba, K.; Tanaka, H.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. to be submitted.

[other publications]

- (4) Kinoshita, E.; Arashiba, K.; Kuriyama, S.; [Eizawa, A.](#); Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1789.
- (5) Arashiba, K.; Kinoshita, E.; Kuriyama, S.; [Eizawa, A.](#); Nakajima, K.; Tanaka, H.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5666.
- (6) Arashiba, K.; [Eizawa, A.](#); Tanaka, H.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1111.
- (7) Sekiguchi, Y.; Kuriyama, S.; [Eizawa, A.](#); Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 12040.
- (8) Matoba, K.; [Eizawa, A.](#); Nishimura, S.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Synthesis* **2018**, *50*, 1015.
- (9) Higuchi, J.; Kuriyama, S.; [Eizawa, A.](#); Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1117.
- (10) Sekiguchi, Y.; Arashiba, K.; Tanaka, H.; [Eizawa, A.](#); Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064.
- (11) Takaoka, S.; [Eizawa, A.](#); Kusumoto, S.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y.; Nozaki, K. *Organometallics* **2018**, *37*, 3001.
- (12) [Eizawa, A.](#); Nishimura, S.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Organometallics* **2018**, *37*, 3086.
- (13) Sekiguchi, Y.; Meng, F.; Tanaka, H.; Eizawa, A.; Arashiba, K.; Nakajima, K.; Yoshizawa, K.; Nishibayashi, Y. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11322
- (14) Itabashi, T.; Mori, I.; Arashiba, K.; Eizawa, A.; Nakajima, K.; Nishibayashi, Y. *Dalton Trans.* in press.
- (15) [Eizawa, A.](#); Nishibayashi, Y. *Top. Organomet. Chem.* **2017**, *60*, 153.